

применением маскирования плотным  $Al_2O_3$ , который формировали в 1 % лимонной кислоте при  $U \sim 220$  В.

Пористое анодирование проводили в 5 % щавелевокислом электролите в комбинированном режиме: гальваностатическом ( $j \sim 40$  мА/см<sup>2</sup>) и последующем потенциостатическом ( $U \sim 150$  В) с формированием пористого  $Al_2O_3$  толщиной 150 мкм. Как видно (рис. 2 (б)), наличие маски из плотного  $Al_2O_3$  позволяет получать четкую границу раздела «пористый  $Al_2O_3$  – плотный  $Al_2O_3$ », а значит и « $Al_2O_3$  – Al» при формировании систем межсоединений без существенного для гибридной технологии ухода от геометрических размеров элементов. Наблюдается лишь нарушение края фоторезистивной маски, расположенной поверх маски из плотного  $Al_2O_3$ , что еще раз подтверждает проблемность фоторезистивного маскирования при длительном пористом анодировании Al.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сокол, В. А. Анодные оксиды алюминия. Мн.: Бестпринт. 2011. 431 с.
2. Сокол, В. А. Особенности применения пористых оксидов алюминия. / В. А. Сокол, В. А. Яковцева, Д. Л. Шиманович // Доклады БГУИР. 2012. №2 (64). С. 21.
3. Литвинович, Г. В. Технологические особенности формирования плат со встроенной системой межсоединений в подложках анодного оксида алюминия. / Г. В. Литвинович, Д. Л. Шиманович // Доклады БГУИР. 2013. №3 (73). С. 39.
4. Сокол, В. А. Технологические приемы формирования Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> микроструктур для мощных электромеханических систем. / В. А. Сокол, Д. Л. Шиманович, Г. В. Литвинович // Доклады БГУИР. 2012. №8 (70). С. 44.
5. Сокол, В. А. Исследование профилей на границе раздела Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при глубоком локальном анодировании Al. / В. А. Сокол, Д. Л. Шиманович, В. С. Сякерский // Доклады БГУИР. 2009. №6 (44). С. 36.
6. Шиманович, Д. Л. Встроенная система алюминиевых межсоединений в объеме свободных анодных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-пластин: сб. материалов XVIII международной научно-технической конференции «Современные средства связи» / Д. Л. Шиманович. 15-16 октября 2013. Минск. 2013. С. 143.
7. Шиманович, Д. Л. Электрохимическая имплантация Al проводников для создания коммутационных оснований на базе анодного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: сб. материалов VIII международной конференции молодых ученых «Физикохимия-2013» / Д. Л. Шиманович. 11-13 ноября 2013. Москва. 2013. С. 122.

#### ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕМБРАННЫХ МАТРИЧНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Д. Л. Шиманович, В. А. Сокол, Д. И. Чушкова

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ShDL@tut.by

Объект исследований – наноструктурированные бимембраны на основе свободных двухслойных пленок пористого  $Al_2O_3$ , сформированные методом двухстороннего сквозного анодирования и последующей обработкой биполярным анодированием и химическим травлением. Перспективность их использования определяется высокоупорядоченным наноструктурным характером их ячеисто-пористой морфологии, которая может контролироваться электрохимическими и температурными режимами при проведении электрохимического процесса анодирования. Мембраны на основе свободных пленок  $Al_2O_3$ , полученные двухстадийным, но односторонним анодированием Al фольги и химическим удалением остаточного Al, широко освещены в научных изданиях [1-5]. Однако такая методика обладает недостатками, связанными с необходимостью маскирования одной из сторон Al, с необходимостью химического травления непроанодированного Al, получением неплоскостных с признаками ко-

робления  $Al_2O_3$  мембранных структур из-за механических напряжений на границе роста  $Al-Al_2O_3$ , отсутствием формоустойчивости таких мембран при высокотемпературных испытаниях и эксплуатации, наличием у широкоформатных мембран разброса по толщине. В настоящей работе представлены технологические приемы формирования бимембран на основе  $Al_2O_3$  с использованием двухстадийного двухстороннего анодирования до полного сквозного прокисления исходных  $Al$  пластин. Однако основная проблема при таком подходе связана с высокими требованиями к степени шероховатости и качеству обработки поверхности исходного  $Al$  материала, иначе на заключительной стадии глубокого сквозного двухстороннего анодирования возникает эффект отсечки подвода потенциала, приводящий к появлению локальных недоанодированных  $Al$  включений внутри свободных  $Al_2O_3$  бипластин в области стыка двух встречных барьерных слоев. Ликвидация  $Al$  вкраплений осуществлялась применением биполярного анодирования после основной стадии глубокого сквозного анодирования.

В качестве исходного материала использовалась  $Al$  фольга (99,99 %) толщиной ~60, 110, 160 мкм. После многократной прокатки через полированные валики осуществлялась ее терморихтовка под давлением  $\sim 10^7$  Па при  $350^\circ C$  в течение 1 ч для снятия механических напряжений и увеличения параметров пластичности. Далее штамповкой формировались образцы размером  $60 \times 48$  мм, и осуществлялась предварительная химическая обработка в  $CrO_3:H_2SO_4$  (1:100) в течение 2-3 мин. Для сглаживания и устранения микронеровностей проводилась электрохимическая полировка  $Al$  в электролите на основе хлорной и уксусной кислот (22 % : 78 %) при  $T \sim 7-9^\circ C$  при напряжении 25-27 В в течение 1 мин. После проведенных операций толщина  $Al$  пластин составляла ~50, 100, 150 мкм. Процесс двухстороннего анодирования проводился в две стадии в 7 % электролите  $H_2C_2O_4$  при  $T \sim 16-18^\circ C$  при постоянном напряжении ~55 В. Предварительная стадия анодирования длилась ~10 мин с последующим селективным химическим травлением сформированного  $Al_2O_3$  в растворе  $CrO_3:H_3PO_4:H_2O$  при  $85^\circ C$  в течение 5 мин, в результате чего поверхность  $Al$  наследовала упорядоченную матрицу рельефных наноточек пористого  $Al_2O_3$ . Последующая стадия анодирования  $Al$  с таким текстурированием приводила к формированию  $Al_2O_3$  с высокой степенью упорядоченности. Процесс глубокого двухстороннего сквозного пористого анодирования проводили до падения силы тока в электрохимической ванне практически до нуля при смыкании двух встречнорастущих оксидных слоев. В результате были сформированы свободные анодные наноструктурированные бипластины с толщиной двухслойного  $Al_2O_3$  ~73, 145, 216 мкм, диаметром симметрично расположенных двухсторонних пор ~55 нм, общей толщиной барьерных слоев ~140 нм, но с наличием дефектных локальных  $Al$  включений произвольной формы и разной величины (рис. 1 (а)). Коэффициент объемного роста при превращении  $Al$  в  $Al_2O_3$  составил ~1,44-1,46.

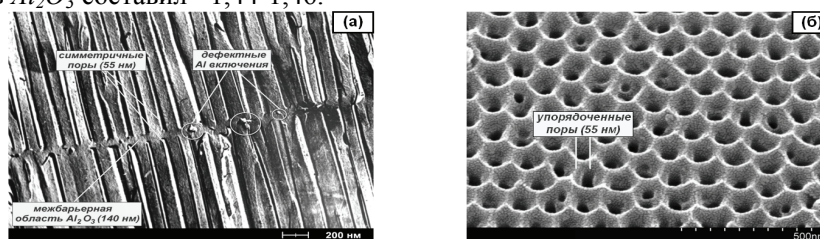


Рис. 1. СЭМ фото свободной анодной наноструктурированной  $Al_2O_3$  бимембраны толщиной ~145 мкм с упорядоченной матрицей ~55 нм, полученной двухсторонним сквозным анодированием: а) поперечное сечение; б) вид сверху

На рис. 1 (б) продемонстрировано СЭМ фото, характеризующее упорядоченную матрицу входных отверстий нанопор одной из поверхностей свободной  $Al_2O_3$  биластины.

Основная идея метода биполярного анодирования заключалась в использовании двухкамерной электролитической ванны (рис. 2), где образец свободной  $Al_2O_3$  биструктуры, но с дефектными зонами токопроводящих  $Al$  вкраплений внутри нее, помещался как изолирующая перегородка, с одной стороны которой использовался электролит анодирования (7 %  $H_2C_2O_4$ ), а с другой стороны – буферный электролит (10 %  $CuSO_4$ ). В первую из камер помещался катод (-), во вторую – анод (+).

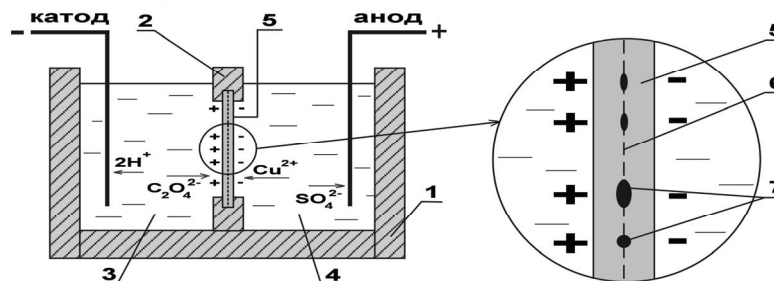


Рис. 2. Схематическое обоснование биполярного анодирования: 1- двухкамерная электролитическая ванна; 2- изолирующая перегородка; 3- электролит анодирования в катодной камере; 4- буферный электролит в анодной камере; 5- свободная  $Al_2O_3$  биластина (образец); 6- область двух встречных барьерных слоев  $Al_2O_3$ ; 7- недоокисленные  $Al$  включения

При включении тока ( $U \sim 55$  В) на одной стороне биластины напротив  $Al$  включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом, и проходил процесс анодного доокисления (анодирования) этих включений, а вторая заряжалась отрицательно, становилась катодом, и наблюдалось восстановление катионов ( $Cu^{2+}$ ) буферного электролита на катодной стороне напротив  $Al$  включений с гарантированным отсутствием искрений и прожогов окисленного слоя в таких зонах. На рис. 3 представлены сравнительные фото изготовленных бимембран, характеризующие эволюцию проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени - 0, 15, 30 мин. Травление медных налетов для окончательной очистки бимембран осуществляли в 60 %  $HNO_3$  в течение 2-3 мин.

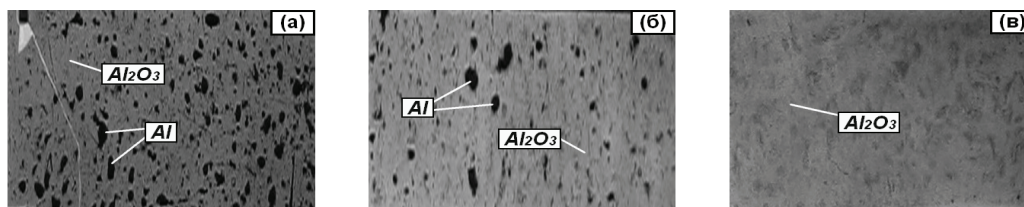


Рис. 3. Фото бимембранных  $Al_2O_3$  структур до и после проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени: а) 0 мин; б) 15 мин; в) 30 мин

Таким образом, разработаны технологические способы и особенности формирования пористых наноразмерных матриц на основе двухслойных  $Al_2O_3$  мембран толщиной 73-216 мкм с диаметром пор  $\sim 55$  нм с использованием двухстороннего сквозного анодирования в электролите щавелевой кислоты и последующего биполярного анодирования. Получена высокая формо- и трещиностойчивость бимембран при

высокотемпературных воздействиях, коэффициент объемного роста при превращении  $Al$  в  $Al_2O_3$  составил  $\sim 1,44-1,46$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шиманович, Д. Л. Электрохимические приемы формирования свободных наноструктурированных матриц из анодного  $Al_2O_3$  со сквозными модифицированными порами: сб. докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика» / Д. Л. Шиманович, Д. И. Чушкова, В. А. Сокол. 24-26 сентября 2012. Саратов. 2012. С. 188.
2. Сокол, В. А. Анодные оксиды алюминия. Мн.: Бестпринт. 2011. 431 с.
3. Сокол, В. А. Особенности применения пористых оксидов алюминия. / В. А. Сокол, В. А. Яковцева, Д. Л. Шиманович // Доклады БГУИР. 2012. №2 (64). С. 21.
4. Шиманович, Д. Л. Наномембранные структуры на основе модифицированного пористого оксида алюминия с отсутствием барьерного слоя: сб. докладов Всероссийской молодежной конференции «Химия поверхности и нанотехнология» / Д. Л. Шиманович, Д. И. Чушкова, В. А. Сокол. 10-11 октября 2012. Казань. 2012. С. 59.
5. Шиманович, Д. Л. Мембранные сенсорные элементы из нанопористого оксида алюминия для контроля относительной влажности: сб. материалов V международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники» / Д. Л. Шиманович, Д. И. Чушкова, В. А. Сокол. 10-11 октября 2012. Минск. 2012. С. 202.

### К МОДЕЛИРОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИНИАТЮРНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПРИБОРОВ

А. В. Юхневич, И. А. Майер, А. Е. Усенко

*НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета (НИИ ФХП БГУ), yukhnevich@bsu.by*

Процесс химического растворения кристалла – ключевой этап в технологиях изготовления многих современных и перспективных кремниевых миниатюрных приборов. Однако ряд принципиальных научных и технических вопросов, связанных с данным процессом, остается пока без ответа, что затрудняет его совершенствование и рациональное техническое применение. Одним из перспективных путей изучения деталей этого процесса является его компьютерное моделирование на атомном уровне [1]. Сравнительный анализ результатов такого моделирования с результатами соответствующих натурных экспериментов позволяет уточнить природу элементарных стадий процесса и наметить пути совершенствования производственных технологий.

В НИИ ФХП БГУ экспериментально и теоретически изучаются особенности маскированного растворения монокристаллического кремния с целью совершенствования технологии изготовления кремниевых микро-/нано-приборов. Разработан ряд оригинальных компьютерных программ *Diamond*, предназначенных для моделирования на атомном уровне растворения кристаллов типа алмаза [2 – 4].

Эксперименты с данными моделями показали, что они способны отображать основные особенности растворения на макро- и микро-метровом уровне размеров. Однако для адекватного моделирования процесса на атомном уровне требуется их совершенствование. В частности, было показано, что они не позволяют моделировать формирование совершенных поверхностей с кристаллографической ориентацией типа (001). Именно такие поверхности являются предпочтительными элементами микро-/нано-деталей многих миниатюрных приборов, например, в МЭМС и НЭМС.